

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-223008

(43)Date of publication of application : 16.09.1988

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/64

(21)Application number : 62-056726

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 13.03.1987

(72)Inventor : KIOKA MAMORU
KASHIWA NORIO

(54) POLYMERIZATION OF OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a highly stereoregular polymer in high yield, by (co)- polymerizing an olefin in the presence of a catalyst formed from a specific solid Ti catalyst, organoaluminum compound catalyst and organosilicon compound catalyst components.

CONSTITUTION: An olefin is (co)polymerized in the presence of a catalyst formed from (A) a solid Ti catalyst component, formed by bringing an Mg compound (e.g. dimethylmagnesium or magnesium chloride) into contact with a Ti compound [e.g. TiCl_4 or $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$] and a polyfunctional carboxylic acid ester (e.g. succinic acid diester or diethyl adipate) and containing Mg, Ti, a halogen and the polyfunctional carboxylic acid ester is essential components, (B) an organoaluminum compound catalyst component (e.g. triethylaluminum) and (C) an organosilicon compound catalyst component expressed by the formula $(\text{R}_1 \text{ and } \text{R}_2 \text{ are } \geq 3\text{C straight-chain hydrocarbon; } \text{R}_3 \text{ is hydrocarbon})$ (e.g. di-n-propyldimethoxysilane).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-223008

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 10/00
4/64

識別記号

MFG
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭62-56726

⑰ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑱ 発 明 者 木 岡 護 山口県岩国市室の木町1丁目2番3号

⑲ 発 明 者 柏 典 夫 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 中嶋 重光

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

(I) (A) マグネシウム化合物、チタン化合物及び多価カルボン酸エステルを接触させることによつて形成されるマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) 一般式 (I) $\text{SiR}^1\text{R}^2(\text{OR}^3)_2$ 、 (I)

〔式中、 R^1 および R^2 は炭素原子数が3以上の直鎖炭化水素基を示し、 R^3 は炭化水素基を示す〕で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成される触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、オレフィンの重合(以下、オレフィンの共重合体をも包含して用いることがある)によつて、オレフィン重合体(以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある)を製造する方法に関する。とくには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。さらには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において、重合に際して水素等の分子量調節剤を用いて重合体のメルトフローレートを変えても、重合体の立体規則性の低下が少ないオレフィン重合が可能な方法に関する。また重合時間の経過に伴う活性低下が極めて少ない利点も有するオレフィンの重合方法に関する。

(従来の技術)

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電

子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンの重合に利用するとき、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。

例えば重合後の処理操作を施さずに高品質のオレフィン重合体を得るためには、立体規則性重合体の生成比率が非常に高く、しかも遷移金属当たりの重合体収率が十分に大きくなくてはならない。従来諸提案の技術は、目的とする重合体の種類によつては、上記観点において可成の水準にあると言えるものがあるが、成形機の発熱に係わる重合体中の残存ハロゲン含有量の点から見れば、十分な性能を有していると言えるものは数少ない。しかもその多くは、メルトフローレートの大きい重合体を製造するときには、収率や立体規則性指数などの少なからず低下をひき起こすという欠点を

有している。

本出願人は、 α -オレフィンの立体規則性重合における従来技術の欠点を改善することを目的として多くの方法を提案している。たとえば、特開昭58-83006号公報、特開昭 58-138705号公報、特開昭 58-138706号公報、特開昭 58-138707号公報、特開昭 58-138708号公報、特開昭 58-138709号公報、特開昭 58-138710号公報、特開昭58-138715号公報などに、(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する高活性チタン触媒成分、(B) 有機金属化合物触媒成分及び(C) 有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒存在下にオレフィンを重合もしくは共重合する方法をすでに提案している。これらの方法はいずれも、触媒の重合活性に著しく優れ、立体規則性に優れた重合方法であり、前述の先行技術の欠点を解決するものであつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、重合活性に優れたかつ立体規則性に優れたオレフィンの重合方法を提供しようとするも

のであり、重合活性に著しく優れ、かつ立体規則性に著しく優れたオレフィン重合触媒を検討した結果、(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分及び(C) 特定の有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒を用いることにより前述の目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

本発明の目的は、有機ケイ素化合物触媒成分を助触媒成分とし、かつ重合活性及び立体規則性に優れたオレフィン重合触媒を提供することにある。

本発明の他の目的は、粒径、粒度分布、粒子形状、嵩比重などの優れた重合体が形成でき、しかもこのような優れた重合体が高い触媒性能をもつて、かつまた重合時間の経過に伴う活性低下が極めて少ないというオレフィンの重合方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、粒径、粒度分布、粒形状、嵩比重などの優れた重合体が形成でき、しかも、

このような優れた重合体が高い触媒性能をもつて、かつまた重合時間の経過に伴う活性低下が極めて少ないというオレフィンの重合方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、重合に際して、分子量調節剤たとえば水を重合系に共存させてメルトフローレートの大きい重合体を得ようとする場合にも立体規則性が少なく少量の水素の利用でメルトフローレートの調節が可能となる利点に加えて、水素の如き分子量調節剤の利用によつて、むしろ触媒活性が向上したオレフィン重合法を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、改善されたオレフィンの重合方法を提供することにある。

本発明のこれらの目的は以下に説明する構成を採用するによりいずれも達成でき、本発明を完成するに到つた。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

(問題点を解決するための手段) 及び (作用)

本発明によれば、

(A) マグネシウム化合物、チタン化合物および多価カルボン酸エステルを接触させることによつて形成されるマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) 一般式 (I) $\text{SiR}^1\text{R}^2(\text{OR}^3)_2$ (I)

(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子数が3以上の直鎖炭化水素基を示し、 R^3 は炭化水素基を示す) で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分、から形成される触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法が提供される。

本発明で用いるチタン触媒成分 (A) はマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分とする高活性触媒成分である。このチタン触媒成分 (A) は市販のハロゲン化マグネシウムに比し、微結晶サイズの小さいハロゲ

ン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好適には約60ないし約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約 100ないし約 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であつて、室温におけるヘキサシラン洗浄によつて実質的にその組成が変わることがない。また、無機又は有機化合物、例えばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィン等の希釈剤を用いる場合には上述した比表面積より小さくとも高性能を示す。該チタン触媒成分 (A) において、ハロゲン/チタン (原子比) が約4ないし約200、とくには約5ないし約100、後記電子供与体/チタン (モル比) が約0.1ないし約10、とくに約0.2ないし約6、マグネシウム/チタン (原子比) が約1ないし約100、とくには約2ないし約50程度のものが好ましい。該成分 (A) はまた、他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。

このようなチタン触媒成分 (A) は、例えばマグネシウム化合物 (もしくはマグネシウム金属)、電子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて

得られるか、場合によつては、他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分 (A) を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-40094号、同55-135102号、同56-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号、同58-83006号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138707号、同58-138708号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号、同60-23404号、同61-21109号、同61-37802号、同61-37803号、同55-152710号などの各公報に開示された方法に準じて製造することができる。これらチタン触媒成分 (A) の製造方法の幾例について、以下に簡単に述べる。

(I) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化

合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下または不存在下、粉砕し又は粉砕することなく、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(II) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。

(III) (II) で得られるものに、チタン化合物を反応させる。

(IV) (I) または (II) で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。

(V) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下又は不存在下、及びチタン化合物の存在下に粉砕し、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ

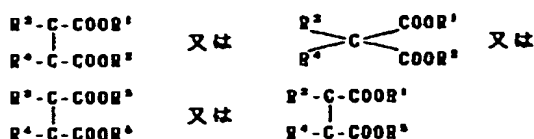
素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

- (6) 前記(1)~(4)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。
 (7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウム及びハロゲン含有アルコールとの接触反応物を多価カルボン酸エステル及びチタン化合物と接触させる。
 (8) 有機酸のマグネシウム塩、アネコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を多価カルボン酸エステル、チタン化合物そして又はハロゲン含有炭化水素を反応させる。

これらの調製方法の中では、液状のハロゲン化チタンを使用した触媒あるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用した触媒が好ましい。

本発明の高活性チタン触媒成分(A)の構成成

分となることのできる電子供与体は、多価カルボン酸のエステルである。これらの多価カルボン酸エステルとして好適なものは、



(ここに R^1 は置換又は非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^4 は水素あるいは置換又は非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素である。また R^3 と R^4 とは互いに連結されていてもよい。ここに置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO₂H、-C-N-C-、NH₂などの基を有するものである。)で表される骨格を有するものが例示できる。

この中でとくに好ましいのは、 R^1 、 R^2 の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジイソオクチル、マレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジイソオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒド

フタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂肪族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジα-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジα-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジα-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

チタン触媒成分中に維持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジα-ブチル、セ

バシン酸 α -オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類を挙げることができる。

これらの多価カルボン酸エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の骨格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましくはフタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合物に交換せしめてもよい。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物であ

る。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いることもでき、又液体状態であつても固体状態であつてもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソブオキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクト

キシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド、フエノキシ塩化マグネシウム、メチルフエノキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロオキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム、フエノキシマグネシウム、ジメチルフエノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したものあるいは触媒成分の調製時に誘導したものであつてもよい、例えば還元能を有するマグネシウム化合物をポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等の化合物と接触させることにより還元能を有しないマグネシウム

化合物に変化せしめる方法が挙げられる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の２種以上の混合物であつてもよい。これらの中で好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分〔A〕の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_gX_{4-g}$ （Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$ ）で示される４価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(OisoC_2H_5)_3Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$

などのジハロゲン化アルコキシチタン、
 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、
 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、
 $Ti(OC_2H_5)_3$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいものは四塩化チタンである。これらのチタン化合物は単独で用いてもよいし、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分 (A) の調整においてチタン化合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、更に必要に応じて使用されることのある電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステル、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は調製方法によつて異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物 1 モル当り、担持すべき電子供与体 0.01 ないし

5 モル、チタン化合物 0.01 ないし 500 モル程度の割合とすることができる。

本発明においては、以下の如きチタン触媒成分 (A)、有機アルミニウム化合物触媒成分 (B) 及び有機ケイ素化合物触媒成分 (C) の組合せ触媒を用いてオレフィンの重合又は共重合を行う。

上記 (B) 成分としては、

(1) 少なくとも分子内に 1 個以上の Al-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで、 R^1 および R^2 は炭素原子数が通常 1 ないし 15 個、好ましくは 1 ないし 4 個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてもよい。X はハロゲン、 n は $0 < n \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 3$ の数であつて、しかも、 $+$ 、 $+$ 、 $+$ 、 -3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物、(II) 一般式



(ここで、 R^1 は Li、Na、K であり、 R^2 は前記と同

じ) で表される第 I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記の (1) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



(ここで、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 n は好ましくは $1.5 \leq n \leq 3$ の数である。)、一般式



(ここで、 R^1 は前記と同じ。X はハロゲン、 n は好ましくは $0 < n < 3$ である。)、一般式



(ここで R^1 は前記と同じ。 n は好ましくは $2 \leq n < 3$ である。)、一般式



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。X はハロゲン、 $0 < n \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $+$ 、 $+$ 、 $+$ 、 -3 である) で表されたものなどを例示できる。

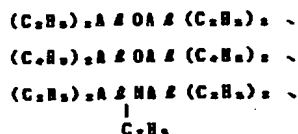
(1) に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブ

チルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_3Al \cdot (OR^2)_3 \cdot X_n$ などであらわされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニ

ウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記 (ii) に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ などを例示できる。

また、(i) に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として、例えば



ルキル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基などのアラルキル基、ベンジル基、クミル基、フェネチル基などのアラルキル基などを例示することができる。これらのうちでは、 R^1 および R^2 が炭素原子数が3ないし6の直鎖アルキル基であり、 R^3 がアルキル基、とくにメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。該有機ケイ素化合物として具体的には、ジ α -プロピルジメトキシシラン、ジ α -ブチルジメトキシシラン、ジ α -ペンチルジメトキシシラン、ジ α -ヘキシルジメトキシシラン、ジ α -オクチルジメトキシシラン、ジ α -デシルジメトキシシラン、ジ α -ドデシルジメトキシシラン、ジ α -テトラデシルジメトキシシラン、ジ α -ヘキサデシルジメトキシシラン、ジ α -オクタデシルジメトキシシラン、ジ α -エイコシルジメトキシシラン、ジ α -プロピルジエトキシシラン、ジ α -ブチルジエトキシシラン、ジ α -ペンチルジエトキシシラン、ジ α -オクチルジエトキシシラン、ジ α -デシルジエトキシシラン、ジ α -ドデシルジエトキシシラン、ジ α -テトラデシルジエト

メチルアルミノオキサン

などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

本発明の方法によつて使用される有機ケイ素化合物触媒成分は、一般式 (I)



(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子数が3以上の直鎖炭化水素基を示し、 R^3 は炭化水素基を示す)で表わされる有機ケイ素化合物である。上記一般式 (I) において R^1 および R^2 としては、 α -プロピル基、 α -ブチル基、 α -ペンチル基、 α -ヘキシル基、 α -ヘプチル基、 α -オクチル基、 α -デシル基、 α -ドデシル基、 α -テトラデシル基、 α -ヘキサデシル基、 α -オクタデシル基、 α -エイコシル基などを例示することができ、 R^3 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロア

キシシラン、ジ α -ヘキサデシルジエトキシシラン、ジ α -オクタデシルジエトキシシラン、ジ α -エイコシルジエトキシシラン、ジ α -プロピルジプロポキシシラン、ジ α -ブチルジプロポキシシラン、ジ α -ペンチルジプロポキシシラン、ジ α -プロピルジイソプロポキシシラン、ジ α -プロピルジブトキシシラン、ジ α -ブチルジブトキシシラン、ジ α -ヘキシルジブトキシシラン、ジ α -プロピルジシクロヘキシルオキシシラン、ジ α -ブチルジシクロヘキシルオキシシラン、ジ α -プロピルジシクロオクチルオキシシラン、ジ α -プロピルジフェノキシシラン、ジ α -ブチルジフェノキシシラン、ジ α -ペンチルジフェノキシシラン、ジ α -ヘキシルジフェノキシシラン、ジ α -プロピルジトリルオキシシラン、ジ α -プロピルジベンジルオキシシラン、ジ α -プロピルジクミルオキシシランなどを例示することができる。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどであり、これらは単独重

合のみならずランダム共重合やブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非ジ共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。これらのオレフィンのうちではプロピレンまたは1-ブテンの単独重合あるいはこれらのオレフィンと他のオレフィンの混合成分であつてプロピレンまたは1-ブテンを主成分とする（たとえば、50モル%以上、好ましくは70モル%以上）とする混合オレフィンの重合または共重合に本発明の方法を適用するのが好ましい。

本発明の方法において、オレフィンの重合に先立つて前記触媒の存在下にオレフィンの予備重合を行つた後オレフィンの重合を行うと、重合活性及び立体規則性がさらに向上し、とくに生成重合体の粉末形状が球状であつて均一性に優れ、嵩密度が高く、しかもスラリー重合の場合にはスラリー性状が優れ、粉末またはスラリーの取扱性に優れているので好適である。

予備重合は、高活性チタン触媒成分(A)を、

のようなハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを例示することができる。これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を使用することが好ましい。予備重合処理は回分式であるいは連続式で行うことができる。また、本重合における系内の触媒の濃度よりもかなり高濃度で行うこともできる。

予備重合処理における高活性チタン触媒成分(A)の濃度は、不活性炭化水素媒体1g当り、チタン原子換算で例えば約0.01ないし約200ミリモル、好ましくは約0.05ないし約100ミリモルの範囲とするのがよい。予備重合処理における温度は生成する予備重合体が実質的に媒体中に不溶である温度であつて通常約-20ないし約+100℃、更に好ましくは約-20ないし約+80℃、とくに0ないし約+40℃の範囲が好ましい。該処理は、不活性溶媒の触媒懸濁液に所定量のオレフィンを供給することによつて行うことができる。この目的に使用されるオレフィンは、本重合で使用されるオレフィンと同一又は異なるものであつてもよく、

有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の少なくとも一部の共存下で、(A)成分1g当り約0.1ないし約500g、好ましくは0.3ないし約300gのオレフィンを予備的に重合しておく。この際、有機ケイ素化合物触媒成分(C)の一部又は全部を共存させていてもよい。有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の共存量は、(A)成分1g当り上記量のオレフィンが重合するに足る量であればよく、高活性チタン触媒成分(A)中のチタン1原子当り、例えば約0.1ないし約100モル、とくに約0.5ないし約50モルの割合であるのが好ましい。

予備重合は、不活性炭化水素媒体中で又は液状モノマー中で温和な条件下で行うのが好ましい。この目的に用いられる不活性炭化水素媒体としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン

例えば先に例示したものから選ぶことができるが、好ましくはエチレン及び炭素数3ないし10の α -オレフィンから高結晶重合体を製造するように選択するのがよく、とりわけプロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-ブテンなどが好ましい。予備重合においては水素のような分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも135℃のデカリン中で測定した極限粘度(η)が0.2dl/g以上、好ましくは約0.5ないし約10dl/gの予備重合体を製造することができる量に抑えるのがよい。

予備重合量は、チタン触媒成分(d)1g当り約0.1ないし約500g、好ましくは約0.3ないし約300gである。予備重合量をあまり多くしても、それに伴つてその効果が増大するわけではなく、効率が悪いし、場合によつてはオレフィン重合体をフィルムなどに成形した場合、フィッシュアイの発生原因となることもあるので、予備重合量は上記の如き範囲に調節するのが好ましい。

前記予備重合処理した触媒を、予備重合処理で使用されていなかった有機アルミニウム化合物触

媒成分 (B) 及び有機ケイ素化合物触媒成分 (C) がある場合にはこれら触媒と共に用いることによつてオレフィン重合を行う。

本発明の方法において、オレフィンの重合は気相であるいは液相、たとえばスラリー状で行われる。スラリー重合においては、不活性化炭化水素を液媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。前記触媒成分 (A) の使用量としては、例えば、重合容積 1 l 当たり Ti 原子に換算して約 0.005 ないし約 0.5 ミリモル、とくには約 0.01 ないし約 0.5 ミリモル、また有機アルミニウム化合物触媒成分 (B) の使用量としては、例えば重合系中の (A) 成分中のチタン原子 1 モルに対し (B) 成分中の金属原子が約 1 ないし約 2000 モル、好ましくは約 5 ないし約 500 モルとなるように、また (C) 成分を (B) 成分中の金属原子 1 モル当り (C) 成分中の Si 原子換算で約 0.001 ないし約 10 モル、好ましくは約 0.01 ないし約 2 モル、とくに好ましくは約 0.05 ないし約 1 モルとなるようにするのが好ましい。

インの重合において水素の使用によつてメルトフローレートの高い重合体を得ようとする場合にも立体規則性指数の低下および活性の低下をもたらさないという特徴がある。さらに高活性であることに關連して、単位固体触媒成分当りの重合体収率が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金型の発錆傾向を顕著に抑えることができる。

(実施例)

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

(固体 Ti 触媒成分 (A) の調製)

無水塩化マグネシウム 7.14 g (75 mmol)、デカン 37.5 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 35.1 ml (225 mmol) を 130℃ で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル

これらの各触媒成分 (A) (B) (C) は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン雰囲気下であつても良い。

オレフィン重合温度は好ましくは約 20 ないし約 200℃ で、一層好ましくは約 50 ないし約 180℃ 程度、圧力は常圧ないし約 100 kg/cm²、好ましくは約 2 ないし約 50 kg/cm² 程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件下の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

本発明においては、とくに炭素数 3 以上の α -オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。本発明を採用すれば、オレフ

酸 1.67 g (11.3 mmol) を添加し、130℃ にて更に 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃ に保持された四塩化チタン 200 ml (1.8 mol) 中に 1 時間にわたつて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでジイソブチルフラクトール 5.03 ml (18.8 mmol) を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌保持する。2 時間の反応終了後熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の THF にて再懸濁させた後、再び 110℃ で 2 時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃ でデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体 Ti 触媒成分 (A) はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られた固体 Ti 触媒成分 (A) の組成はチタン 2.5 重量%、塩素 58 重量%、マグネシ

ウム18重量%およびジイソブチルフタレート13.8重量%であつた。

〔予備重合〕

窒素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを装入後、トリエチルアルミニウム20mmol、ジ α -プロピルジメトキシシラン4mmol及び前記Ti触媒成分(A)をチタン原子換算で2mmol投入した後、5.9ml/時間の速度でプロピレンを1時間かけて供給し、Ti触媒成分(A)1g当り、2.8gのプロピレンを重合した。該予備重合後、濾過にて、液部を除去し、分離した固体部をデカンにリスラリーした。

〔重合〕

内容積2lのオートクレーブにプロピレン500gを装入し、60℃にて、トリエチルアルミニウム0.6mmol、ジ α -プロピルジメトキシシラン0.06mmol及び前記予備重合した触媒成分(A)をチタン原子換算で0.006mmol装入し、更に水素2lを装入した後70℃に昇温し40分のプロピレン重合を行つた。乾燥後の全重合体収量は302gであり構成員へ

じめ-10℃に冷却された精製灯油1lを張り込んでいる2lガラスフラスコ(攪拌機付)に移液した。生成固体をろ過により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち粗体を得た。

該粗体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後フタル酸ジイソブチル1.3mlを添加し、該系を120℃に昇温した。120℃2時間の攪拌混合の後、固体部を濾過により採取し、再び150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃2時間の攪拌混合を行つた。更に該反応物より反応固体物を濾過にて採取し、十分量の精製ヘキサンにて洗浄することにより固体触媒成分(A)を得た。該成分は原子換算でチタン2.2重量%、塩素63重量%、マグネシウム20重量%、フタル酸ジイソブチル5.0重量%であつた。

〔予備重合〕

窒素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを装入後、トリエチルアルミニウム20mmol、ジ α -プロピルジメトキシシラン4mmol及び前記Ti触媒成分(A)をチタン原子換算で2

ブタンによる抽出残率は98.1%、MPRは19.8g/mlであつた。従つてこの時の重合活性は50,300g-pp/mmol-Tiである。

実施例2

実施例1の予備重合において、トリエチルアルミニウムの量を20mmolから6mmolに代え、またジ α -プロピルジメトキシシランを加えなかつたことを除き、実施例1と同様の方法で実験を行つた。結果を表1に示した。

実施例3

〔固体触媒成分(A)の調製〕

内容積2lの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を十分N₂置換したのち、精製灯油700ml、市販HgC₂ 10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320(花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート)3gを入れ、系を攪拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらか

mmol装入した後、5.9ml/時間の速度でプロピレンを1時間かけて供給し、Ti触媒成分(A)1g当り、2.8gのプロピレンを重合した。該予備重合後、濾過にて液部を除去し、分離した固体部をデカンにリスラリーした。

〔プロピレン重合〕

プロピレンの重合は実施例1と同様の方法により行つた。

実施例4

実施例1で使用したジ α -プロピルジメトキシシランをジ α -ブチルジメトキシシランに代えた以外は実施例1と同様の方法で実験を行つた。結果を表1に示した。

実施例5

実施例1で使用したジ α -プロピルジメトキシシランをジ α -ヘキシルジメトキシシランに代えた以外は実施例1と同様の方法で実験を行つた。結果を表1に示した。

表 1

実施例番号	重合活性 g-PP / gH-Ti	II %	MFR dg/min	見掛け減比重 g/cm ³
実施例 1	50.300	98.1	19.8	0.47
2	50.600	97.8	23.1	0.47
3	48.700	97.7	20.6	0.46
4	38.900	97.1	36.3	0.46
5	37.300	97.2	34.6	0.46

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のオレフィンの重合における触媒の調製の1例を示すフローチャート図面である。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山 口 和

第 1 図

(A) 遷移金属成分

マグネシウム化合物

Ti化合物

多価カルボン酸エステル

(B) 有機金属成分

有機Al

(C) 第三成分

有機ケイ素化合物

オレフィン